# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-349658

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号		FΙ				
C 0 8 G 18/38			C 0 8 G	18/38		Z	
59/66				59/66			
75/04				75/04			
85/00				85/00			
G 0 2 B 1/04			C 0 2 B	1/04			
		審查請求	未請求 請求	項の数3	OL	(全 13 頁)	最終頁に続く
(21)出顧番号	特願平10-163352		(71)出願人	00019	661		
				住友精	化株式	会社	
(22)出顧日	平成10年(1998) 6月11日			兵庫県	加古郡	播磨町宮西34	6番地の1
			(72)発明者	1 池田	勝也		
				兵庫県	加古郡	播磨町宮西34	6番地の1 住
				友精化	株式会	社第1研究所	内
			(72)発明者	首 山本	勝政		
				兵庫県	加古郡	播磨町宮西34	6番地の1 住
				友精化	株式会	社第1研究所	内
			(72)発明者	路村 ハイ	謙一		
				兵庫県	加古郡	播港町宮西34	6番地の1 住
				友精化	株式会	社第1研究所	内
			(74)代理人	、 弁理士	細田	芳徳	
							最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びそれを用いて得られる光学材料

# (57)【要約】

【課題】低比重で、高屈折率を有し、高アッベ数である 光学特性に優れた樹脂を与える、室温付近での取り扱い 性に優れた硬化性組成物、および前記硬化性組成物を硬 化させてなる光学材料を提供すること。

【解決手段】一般式(I):

【化1】

(式中、nは、それぞれ同一または異なっていてよい0~5の整数を示す)で表されるポリチオール5~90重量%および該ポリチオールと共重合可能な化合物10~

95重量%を含有してなる硬化性組成物、および前記硬化性組成物を硬化させてなる光学材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I):

【化1】

$$\begin{array}{c|c} Hn(SH_2CH_2C)S & N & S(CH_2CH_2S)nH \\ \hline N & N & \\ S(CH_2CH_2S)nH & \end{array} \tag{1}$$

(式中、nは、それぞれ同一または異なっていてよい0~5の整数を示す)で表されるポリチオール5~90重量%および該ポリチオールと共重合可能な化合物10~95重量%を含有してなる硬化性組成物。

【請求項2】 ポリチオールと共重合可能な化合物が、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、イソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物、重合性不飽和結合を有するモノマー、エポキシ化合物、エピチオ化合物および一般式(I)で表されるポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の硬化性組成物を 硬化させてなる光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物およびそれを用いて得られる光学材料に関する。さらに詳しくは、眼鏡用プラスチックレンズ、フレネルレンズ、レンチキュアーレンズ、光ディスク基板、プラスチック光ファイバー、LCD用プリズムシート、導光板、拡散シート等の光学材料、塗料、接着剤、封止剤等の原料として有用な硬化性組成物およびそれを用いて得られる光学材料に関する。

## [0002]

【従来の技術】従来、ポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ジエチレングリコールジアリルカーボネート樹脂等は、ガラスと対比して軽量で取り扱いが容易であることから、光学材料用樹脂として汎用されている。

【0003】しかしながら、これらの光学材料用樹脂には、屈折率が低く、複屈折率や分散能が大きく、耐熱性や耐衝撃性に劣るという欠点がある。

【0004】特にレンズ用材料として用いられているジエチレングリコールジアリルカーボネート樹脂等は、屈折率が1.50と低いため、レンズとして使用した場合には、コバ厚や中心厚が大きくなるため、レンズの外観

が悪くなり、また重量の増大を招くという欠点がある。 【0005】これらの欠点、なかでも特に屈折率を向上させる方法について近年検討されている。例えば、特公平5-4404号公報には、芳香環にハロゲンを導入した樹脂が提案されている。しかしながら、前記樹脂は、屈折率が1.60と高いが、比重が1.37と大きいため、例えばプラスチックレンズに用いた場合には、レンズに要求される軽量性が満たされないという欠点がある

【0006】また、特公平4-15249号公報および特開昭60-199016号公報には、イソシアナート化合物とポリチオールとを共重合させて得られた樹脂が開示されている。しかしながら、前記樹脂は、屈折率が1.60と大きいものの、製造時における重合温度が比較的低く、また重合速度が速いので重合時の熱制御が困難であり、そのため光学歪が大きいという欠点がある。

【0007】また、特開平3-54226号公報には、 ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、 スチレンおよびボリチオールを共重合させて得られた樹脂が開示されている。しかしながら、前記樹脂は、屈折率が1.65と大きいが、アッベ数が26程度と低く、 分散能が大きいという欠点がある。

## [0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、低比重で、高屈折率を有し、高アッベ数である光学特性に優れた樹脂を与える、室温付近での取り扱い性に優れた硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0009】本発明は、さらに、前記硬化性組成物を硬化させてなる光学材料を提供することを目的とする。

## [0010]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨 1+

(1)一般式(I):

[0011]

【化2】

【0012】(式中、nは、それぞれ同一または異なっ

ていてもよい0~5の整数を示す)で表されるポリチオ

ール5~90重量%および該ポリチオールと共重合可能な化合物10~95重量%を含有してなる硬化性組成物、(2) ポリチオールと共重合可能な化合物が、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、イソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物、重合性不飽和結合を有するモノマー、エポキシ化合物、エピチオ化合物および一般式(I)で表されるポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種である前記(1)記

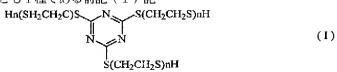
載の硬化性組成物、ならびに(3) 前記(1)または(2)記載の硬化性組成物を硬化させてなる光学材料に関する。

## [0013]

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物は、前記したように、一般式(I):

[0014]

【化3】



【0015】(式中、nは、それぞれ同一または異なっていてもよい $0\sim5$ の整数を示す)で表されるポリチオール $5\sim90$ 重量%および該ポリチオールと共重合可能な化合物 $10\sim95$ 重量%を含有するものである。

【0016】本発明においては、一般式(I)で表されるポリチオールは、室温付近で液体であるため、低温での取り扱いが容易であるので、作業性および安全性にも優れた化合物である。

【0017】一般式(I)で表されるポリチオールにおいて、nは、それぞれ同一または異なっていてよい $0\sim$ 5の整数を示す。nが6以上の整数である場合には、その合成が困難であり、実用的でない。

【0018】一般式(I)で表されるポリチオールとし ては、例えば、2,4,6-トリメルカプト-1,3, 5ートリアジン、2、4ージメルカプトー6ー(2ーメ ルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、2, 6-ジメルカプト-4-(2-メルカプトエチルチオ) -1,3,5-トリアジン、4,6-ジメルカプト-2 (2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリア ジン、2, 4, 6-トリ(2-メルカプトエチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ(2-メルカプ トエチルチオ) -6-メルカプト-1,3,5-トリア ジン、2,6-ジ(2-メルカプトエチルチオ)-4-メルカプトー1,3,5ートリアジン、4,6ージ(2 -メルカプトエチルチオ)-2-メルカプト-1,3, 5ートリアジン、2,4,6ートリ(5ーメルカプトー 3-チアペンタチオ)-1, 3, 5-トリアジン、2,4-ジ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-6-メルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2, 6-ジ(5 ーメルカプトー3ーチアペンタチオ)ー4ーメルカプト -1,3,5ートリアジン、4,6ージ(5ーメルカプ) トー3ーチアペンタチオ)-2-メルカプト-1,3, 5ートリアジン、2,4ージ(5ーメルカプトー3ーチ アペンタチオ)-6-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5ートリアジン、2,6ージ(5ーメルカプト -3-チアペンタチオ)-4-(2-メルカプトエチル チオ) -1, 3, 5-トリアジン、4, 6-ジ(5-メ ルカプト-3-チアペンタチオ)-2-(2-メルカプ トエチルチオ) -1, 3, 5-トリアジン、4-(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-2,6-ジメルカ プトー1,3,5ートリアジン、2ーメルカプトー4ー (5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-6-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、 2, 4, 6-トリ(8-メルカプト-3, 6-チアペン タチオ) -1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリ (11-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカチ オ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリ(1 デカチオ)-1,3,5-トリアジン、2-(5-メル カプトー3ーチアペンタチオ)-4,6-ジ(8-メル カプト-3, 6 - ジチアオクタチオ) <math>-1, 3, 5 - 1リアジン、2,4-ジ(5-メルカプト-3-チアペン タチオ)-6-(8-メルカプト-3,6-ジチアオク タチオ)-1,3,5ートリアジン、2-(2-メルカ プトエチルチオ)-4-(5-メルカプト-3-チアペ ンタチオ)-6-(8-メルカプト-3,6-ジチアオ クタチオ)-1,3,5-トリアジン、4,6-ジ(1 1-メルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカチオ) -2-(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-1,3,5-トリアジン、2-(5-メルカプト-3-チア ペンタチオ)-4-(8-メルカプト-3,6-ジチア オクタチオ)-6-(11-メルカプト-3,6,9-トリチアウンデカチオ)-1,3,5-トリアジン、2 -(2-メルカプトエチルチオ)-4-(5-メルカプ トー3ーチアペンタチオ) -6-(11-メルカプトー 3, 6, 9-トリチアウンデカチオ)-1, 3, 5-ト リアジン、2,4-ジ(5-メルカプト-3-チアペン タチオ)-6-(11-メルカプト-3,6,9-トリ チアウンデカチオ)-1,3,5-トリアジン、2,4 ージ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-6-(14-メルカプト-3, 6, 9, 12-テトラチアテ

トラデカチオ)-1,3,5-トリアジン、2-(5-

メルカプトー3ーチアペンタチオ)ー4ー(8ーメルカプトー3,6ージチアオクタチオ)ー6ー(14ーメルカプトー3,6,9,12ーテトラチアテトラデカチオ)ー1,3,5ートリアジン、2ー(5ーメルカプトー3ーチアペンタチオ)ー4ー(11ーメルカプトー3,6,9ートリチアウンデカチオ)ー6ー(14ーメルカプトー3,6,9,12ーテトラチアテトラデカチオ)ー1,3,5ートリアジン、4,6ージ(14ーメルカプトー3,6,9,12ーテトラチアテトラデカチオ)ー2ー(5ーメルカプトー3ーチアペンタチオ)ー1,3,5ートリアジン等が挙げられる。これらのポリチオールは、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0019】これらのなかでは、2,4,6-トリ(2 -メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、 2, 4, 6-トリ(5-メルカプト-3-チアペンタチ オ) -1, 3, 5 - トリアジン、2, 6 - - 5 - + + +カプト-3-チアペンタチオ)-4-(2-メルカプト エチルチオ) -1, 3, 5 – トリアジン、2, 4 – ジ (5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-6-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、 4,6-ジ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)- $2-(2-\lambda \nu)$ アジン、2,4,6-トリ(8-メルカプト-3,6-チアペンタチオ) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリ(11-メルカプト-3,6,9-トリチアウ ンデカチオ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリ(14ーメルカプトー3,6,9,12ーテトラチ アテトラデカチオ)-1, 3, 5-トリアジン、2-(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-4,6-ジ (8-)メルカプト-3, 6-ジチアオクタチオ)-1, 3,5ートリアジン等が好ましく、2,4,6ートリ (2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジ ン、2,4,6-トリ(5-メルカプト-3-チアペン タチオ)-1,3,5ートリアジン、2,6ージ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-4-(2-メルカ プトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-6-(2 ーメルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン、 4,6-ジ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-2-(2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリ アジン等がより好ましい。

【0020】前記ポリチオールを製造する方法は、特に限定されないが、例えば、一般式(I)で表されるポリチオールにおいて、 $nが1\sim5$ の整数である場合には、塩基の存在下で、一般式(II):

[0021]

【化4】

$$\begin{array}{c} X \\ Y \\ Y \\ X \end{array}$$
 (II)

【 0 0 2 2 】 (式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す)で表されるハロゲン化シアヌールとジチオールを反応させる方法等が挙げられる。

【0023】具体的には、使用しうる塩基としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, Nージメチルアニリン等の第三級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムtertーブチラート等の金属アルコラート等が挙げられる。塩基の使用量は、一般式(II)で表されるハロゲン化シアヌールに対して、当量比で、通常、3~6倍、好ましくは3~4倍であることが望ましい。

【0024】ジチオールとしては、1, 2-エタンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1, 8-ジメルカプトー3, 6-ジチアオクタン、1, 11-ジメルカプトー3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 14-ジメルカプトー3, 6, 9, 12-テトラチアテトラデカン等が挙げられる。これらのジチオールは、目的とするポリチオールを得るために、単独使用に限らず、数種のものを混合して用いてもよい。該ジチオールの使用量は、一般式(II)で表されるハロゲン化シアヌールに対して、モル比で、通常、3~30倍、好ましくは6~21倍であることが望ましい。

【0025】反応温度は、-20~150℃、好ましく は-10~100℃であることが望ましい。

【0026】また、この反応では、過剰のジチオールが 反応溶媒を兼ねているが、有機溶媒を用いてもよい。該 有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ヘキ サン、シクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、 1,2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、o-ジ クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類が挙げられ る。この場合、相間移動触媒として、テトラーn-ブチ ルアンモニウムブロマイド等の第四級アンモニウム塩等 を用いると良好な結果が得られる場合が多い。

【0027】また、一般式(I)において、nが0であるポリチオールは、一般式(II)で表されるハロゲン化シアメールをチオ尿素と反応させ、イソチウロニウム塩とした後、該イソチウロニウム塩を塩基で加水分解させることによって得ることができる。

【0028】さらに、一般式(I)において、nが1~5であるポリチオールは、塩基の存在下で、一般式(II)で表されるハロゲン化シアヌールとメルカプトアルコールを反応させてポリオールとし、これとチオ尿素とを反

応させ、イソチウロニウム塩とした後、該イソチウロニウム塩を塩基で加水分解させることによって得ることもできる。

【0029】メルカプトアルコールとしては、例えば、1-ヒドロキシー2-メルカプトエタン、1-ヒドロキシー5-メルカプトー3-チアペンタン、1-ヒドロキシー8-メルカプトー3, 6-ジチアオクタン、1-ヒドロキシー11-メルカプトー3, 6, 9-トリチアウンデカン、1-ヒドロキシー14-メルカプトー3, 6, 9, 12-テトラチアテトラデカン等が挙げられる。

【0030】より具体的には、イソチウロニウム塩生成に際して用いるチオ尿素の使用量は、一般式(II)で表されるハロゲン化シアヌールに対して、モル比で、通常、3~9倍、好ましくは3~6倍であることが望ましい。 【0031】イソチウロニウム塩生成における反応温度は、20~120℃、好ましくは40~110℃であることが望ましい。

【0032】また、この反応で使用しうる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、1,2ージクロロエタン、モノクロロベンゼン、oージクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。この場合、相間移動触媒として、テトラーnーブチルアンモニウムブロマイド等の第四級アンモニウム塩等を用いると良好な結果が得られる場合が多い。また溶媒として水を用いて反応させることもできる。

【0033】イソチウロニウム塩の加水分解に際して用いられる塩基としては、前記と同様に第三級アミン、金属水酸化物、金属炭酸塩および金属アルコラートをはじめ、アンモニア、モノエチルアミン、モノブチルアミン等の第一級アミン、ジメチルアミン ジエチルアミン、ジブチルアミン等の第二級アミン等が挙げられる。塩基の使用量は、一般式(II)で表されるハロゲン化シアヌールに対して、当量比で、通常、3~18倍、好ましくは3~9倍であることが望ましい。

【0034】加水分解の際の温度は、 $20\sim120$   $\mathbb{C}$ 、好ましくは $30\sim110$   $\mathbb{C}$ であることが望ましい。

【0035】また、加水分解に用いられる有機溶媒としては、前記イソチウロニウム塩の生成に際して使用される炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0036】一般式(I)で表されるポリチオールと共重合可能な化合物の代表例としては、例えば、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、イソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物、重合性不飽和結合を有するモノマー、エポキシ化合物、エピチオ化合物および一般式(I)で表されるポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノマーからなる群より選ばれた少なくとも1種を挙げることができる。前記ポリチオールと共重合可能な化合物は、それぞれ単独

でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0037】前記ポリイソシアナート化合物の具体例としては、例えば、脂肪族ポリイソシアナート、脂環式ポリイソシアナート、芳香族ポリイソシアナート、含硫黄ポリイソシアナート等が挙げられる。

【0038】脂肪族ポリイソシアナートの代表例としては、例えば、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、mーキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートプロピル)ベンゼン、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートブチル)できる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、ヘキサメチレンジイソシアナート、mーキシリレンジイソシアナートおよびビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、なかでもとくにmーキシリレンジイソシアナートは、高屈折率を有する光学材料を与え、しかも経済性に優れる点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0039】脂環式ポリイソシアナートの代表例として は、例えば、イソホロンジイソシアナート、シクロヘキ サンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシ アナート、ビス (イソシアナートメチル) シクロヘキサ ン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、2. 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナー ト、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート 等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合し て用いることができる。これらのなかでは、イソホロン ジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナートお よびビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンは、 高屈折率および高アッベ数を有する光学材料を与える観 点から、本発明において好適に使用しうるものである。 【0040】芳香族ポリイソシアナートの代表例として は、例えば、トリレンジイソシアナート、フェニレンジ イソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナー ト、エチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェ ニレンジイソシアナート、ベンゼントリイソシアナー ト、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ナフタリ ンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、 4,4'ージフェニルメタンジイソシアナート、トルイ ジンジイソシアナート等が挙げられ、これらは単独でま たは2種以上を混合して用いることができる。これらの なかでは、トリレンジイソシアナートおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートは、高屈折率を有す る光学材料を与え、しかも経済性に優れるという観点か ら、本発明において好適に使用しうるものである。

【0041】含硫黄ポリイソシアナートの代表例としては、例えば、チオジエチルジイソシアナート、ジチオジエチルジイソシアナート、チオジプロピルジイソシアナ

ート、ジチオジプロピルジイソシアナート、ジフェニルスルフィドー4,4'ージイソシアナート、ジフェニルスルフィドー2,4'ージイソシアナート、ビス(4ーイソシアナートメチルベンゼン)スルフィド、1,4ージチアンー2,5ージイソシアナート、ジフェニルジスルフィドー4,4'ージイソシアナート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、ジフェニルスルフィドー4,4'ージイソシアナートは、高屈折率を有する光学材料を与えるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0042】前記ポリイソチオシアナート化合物の具体例としては、例えば、脂肪族ポリイソチオシアナート、脂環式ポリイソチオシアナート、芳香族ポリイソチオシアナート、含硫黄 ポリイソチオシアナート等が挙げられる。

【0043】脂肪族ポリイソチオシアナートまたは脂環式ポリイソチオシアナートの代表例としては、例えば、1,2-ジイソチオシアナートエタン、1,3-ジイソチオシアナートプロパン、1,4-ジイソチオシアナートブタン等の脂肪族ポリイソチオシアナート;シクロへキサンジイソチオシアナート等の脂環式ポリイソチオシアナート等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0044】芳香族ポリイソチオシアナートまたはアラ ルキルポリイソチオシアナートの代表例としては、例え ば、1,2-ジイソチオシアナートベンゼン、1,3-ジイソチオシアナートベンゼン、1,4-ジイソチオシ アナートベンゼン、2,4-ジイソチオシアナートトル エン、2,5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、 4,4'-ジイソチオシアナート1,1'-ビフェニ ル、1,1'ーメチレンビス(4-イソチオシアナート ベンゼン) 等の芳香族ポリイソチオシアナート:p-フ ェニレンジイソプロピリデンジイソチオシアナート等の アラルキルポリイソチオシアナート等が挙げられ、これ らは単独でまたは2種以上を混合して用いることができ る。これらのなかでは、1,2-ジイソチオシアナート ベンゼン、1,3-ジイソチオシアナートベンゼンおよ び1,4-ジイソチオシアナートベンゼンは、高屈折率 を有する光学材料を与える観点から、本発明において好 適に使用しうるものである。

【0045】含硫黄ポリイソチオシアナートの代表例としては、例えば、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0046】前記イソシアナート基を有するイソチオシ

アナート化合物の具体例としては、例えば、脂肪族イソチオシアナート化合物、脂環式イソチオシアナート化合物、芳香族イソチオシアナート化合物、含硫黄イソチオシアナート化合物等が挙げられる。

【0047】脂肪族イソチオシアナート化合物および脂環式イソチオシアナート化合物の代表例としては、例えば、1-イソシアナート-3-イソチオシアナートプロパン、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートへキサン等の脂肪族イソチオシアナート化合物;1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサン等の脂環式イソチオシアナート化合物等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0048】芳香族イソチオシアナート化合物の代表例としては、例えば、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼン等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0049】含硫黄イソチオシアナート化合物の代表例としては、例えば、4-イソシアナート-4'-イソチオシアナートジフェニルスルフィド等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0050】前記重合性不飽和結合を有するモノマーの 具体例としては、例えば、芳香族ビニル化合物、脂環式 ビニル化合物、(メタ)アクリル酸、単官能(メタ)ア クリル酸誘導体、多官能(メタ)アクリル酸誘導体、ビ ニルスルフィド化合物等が挙げられる。ここで「(メ タ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」の双方 を意味する(以下同様)。これらの重合性不飽和結合を 有するモノマーは、単独でまたは2種以上を混合して用 いることができる。

【0051】芳香族ビニル化合物の代表例としては、例えば、スチレン、αーメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブチルチオスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、スチレンおよびジビニルベンゼンは、本発明において好適に使用しうるものである。

【0052】脂環式ビニル化合物の代表例としては、例えば、シクロヘキセン、4ービニルシクロヘキセン、1,5ーシクロオクタジエン、5ービニルビシクロ〔2,2,1〕ヘプトー2ーエン等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0053】単官能(メタ)アクリル酸誘導体の代表例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレー

ト、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)ア クリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シク ロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシ ル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボ ルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) ア クリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、1ーナフチル (メタ) アクリレ ート、クロロフェニル(メタ)アクリレート、ブロモフ ェニル (メタ) アクリレート、トリブロモフェニル (メ タ) アクリレート、メトキシフェニル (メタ) アクリレ ート、シアノフェニル(メタ)アクリレート、クロロメ チル(メタ)アクリレート、ブロモエチル(メタ)アク リレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレー ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 (メタ) アクリル酸ポリエチレングリコールエステル、 N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジ エチル (メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) ア クリレート、フェニルチオ (メタ) アクリレート等が挙 げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用い ることができる。これらのなかでは、メチル(メタ)ア クリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フ ェニル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アク リレートおよびフェニルチオ (メタ) アクリレートは、 高アッベ数および低比重を有する光学材料を与え、しか も経済性に優れるという観点から、本発明において好適 に使用しうるものである。

【0054】多官能(メタ)アクリル酸誘導体の代表例 としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アク リレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、トリエチレングリコールジ(メアクリレート、テト ラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピ レングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレン グリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレング リコールジ (メタ) アクリレート、1,3-ブタンジオ ールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオール ジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メ タ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メ タ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)ア クリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート; ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、 エタンジオールジメタクリレート、ビス[(2-メタク リロイルチオ) エチル] 等のポリチオールポリ(メタ) アクリレート等が挙げられ、これらは単独でまたは2種 以上を混合して用いることができる。これらのなかで は、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエ チレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロ

ールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ビス(4ーメタクリロイルチオフェニル)スルフィドおよびビス[(2ーメタクリロイルチオ)エチル]スルフィドは、高アッベ数および低比重を有する光学材料を与え、しかも経済性に優れるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0055】ビニルスルフィド化合物の代表例として は、例えば、エチルビニルスルフィド、nープロピルビ ニルスルフィド、イソブチルビニルスルフィド、セーブ チルビニルスルフィド、n-アミルビニルスルフィド、 イソアミルビニルスルフィド、シクロヘキシルビニルス ルフィド、2-エチルヘキシルビニルスルフィド、n-オクタデシルビニルスルフィド、ドデシルビニルスルフ ィド、プロペニルスルフィドプロピレンカーボネート、 1,2-ジビニルチオエタン、1,3-ジビニルチオプ ロパン、1,4-ジビニルチオブタン、1,6-ジビニ ルチオヘキサン、ビス(2-ビニルチオエチル)スルフ ィド、フェニルビニルスルフィド、ビス(4-ビニルチ オフェニル)スルフィド、ビス(4-ビニルチオメチル フェニル)スルフィド、2,4'ービス(ビニルチオメ チル)スルフィド、2,4,4'-トリ(ビニルチオメ チル)フェニルスルフィド等が挙げられ、これらは単独 でまたは2種以上を混合して用いることができる。これ らのなかでは、ビス(2-ビニルチオエチル)スルフィ ド、フェニルビニルスルフィド、ビス(4-ビニルチオ フェニル)スルフィド、およびビス(4-ビニルチオメ チルフェニル)スルフィド、なかでもとくにビス(4-ビニルチオフェニル)スルフィド、ビス(4-ビニルチ オメチルフェニル)スルフィド、2,4'ービス(ビニ ルチオメチル)フェニルスルフィド、2,4,4'ート リ(ビニルチオメチル)フェニルスルフィドは、高屈折 率を有する光学材料を与えるという観点から、本発明に おいて好適に使用しうるものである。

【0056】エポキシ化合物としては、例えば、エポキシ基を有するモノマーおよびエポキシ基を有するオリゴマー等が挙げられる。

【0057】前記エポキシ基を有するモノマーおよび前記エポキシ基を有するオリゴマーの代表例としては、例えば、単官能グリシジルエーテル、多官能脂肪族グリシジルエーテル、多官能芳香族グリシジルエーテル、多官能グリシジルチオエーテル、グリシジルエステル、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0058】単官能グリシジルエーテルの代表例としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルへキシルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニ

ルグリシジルエーテル、tertーブチルフェニルグリシジルエーテル、2ーメチルオクチルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0059】多官能脂肪族グリシジルエーテルの代表例としては、例えば、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、エチレングリコールジグリシジルエーテルは、高アッベ数を有する光学材料を与え、しかも経済性に優れるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0060】多官能芳香族グリシジルエーテルの代表例 としては、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテ ル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、ブロモ化ビ スフェノールAグリシジルエーテル、ビフェノールグリ シジルエーテル、テトラメチルビフェノールグリシジル エーテル、レゾルシングリシジルエーテル、ハイドロキ ノングリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレングリ シジルエーテル、ビスフェノールノボラック樹脂グリシ ジルエーテル、フェノールノボラック樹脂グリシジルエ ーテル、クレゾールノボラック樹脂グリシジルエーテ ル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂グリシジルエ ーテル、テルペンフェノール樹脂グリシジルエーテル、 ナフトールノボラック樹脂グリシジルエーテル等が挙げ られ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いる ことができる。これらのなかでは、ビスフェノールAグ リシジルエーテルおよびブロモ化ビスフェノールAグリ シジルエーテルは、高屈折率を有する光学材料を与え、 しかも経済性に優れるという観点から、本発明において 好適に使用しうるものである。

【0061】多官能グリシジルチオエーテルの代表例としては、ビス [4-(2,3-x)キシプロピルチオ)フェニル [3,2]スルフィド、[3,4-y](2,3-xポキシプロピルチオ)ベンゼン等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0062】グリシジルエステルの代表例としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルへキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジメチルジグリシジルへキサヒドロフタレート等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、グリシジル(メタ)アクリレートは、高アッベ数を有する光学材料を与え、しかも経済性に優れるという観点から、本発明において好適に使用しうる

ものである。

【0063】脂環式エポキシ樹脂の代表例としては、例 えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4 -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル-3,4-エポキシシク ロヘキサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジ オキシド、アリルシクロヘキセンジオキシド、3,4-エポキシー4ーメチルシクロヘキシルー2ープロピレン オキシド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルー 5,5-スピロー3,4-エポキシ)シクロヘキサンー m-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシ ル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシ ルメチル) アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロ ヘキシル) エーテル、ビス(3,4-エポキシシクロヘ キシルメチル) エーテル、ビス(3,4-エポキシシク ロヘキシル) ジエチルシロキサン等が挙げられ、これら は単独でまたは2種以上を混合して用いることができ る。これらのなかでは、3、4-エポキシシクロヘキシ ルエチルー3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシ レートは、高アッベ数を有する光学材料を与え、しかも 経済性に優れるという観点から、本発明において好適に 使用しうるものである。

【0064】エピチオ化合物の代表例としては、例えば、ビス[4-(2,3-エピチオプロピルチフェニル]スルフィド、ビス[4-(2,3-エピチオプロピルチオ)-3-メチルフェニル]スルフィド、ビス[4-(2,3-エピチオプロピルチオ)-3-メチルフェニル]スルフィド、ビス[4-(2,3-エピチオプロピルチオ)-3,5-ジメチルフェニル]スルフィド等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのエピチオ化合物のなかでは、ビス[4-(2,3-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィドが、高屈折率を有する光学材料を与えるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0065】一般式(I)で表されるポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノマーの具体例としては、例えば、脂肪族ポリチオール、脂肪族スルフィド、芳香族ジチオール等を挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0066】脂肪族ポリチオールの代表例としては、例えば、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオブロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトトリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテト

ラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ キスチオプロピオネート、トリス(2-メルカプトエチ ル) イソシアヌレート、トリス(3-メルカプトプロピ ル) イソシアヌレート、4,4'ービス(メルカプトメ チル)フェニルスルフィド、4,4'ービス(4ーメル カプトー2ーチアブチル)フェニルスルフィド、4, 4'ービス(7-メルカプト-2,5-ジチアヘプチ ル)フェニルスルフィド、2,4'ービス(メルカプト メチル)フェニルスルフィド、2,4'ービス(4-メ ルカプト-2-チアブチル)フェニルスルフィド、2, 4'ービス(7ーメルカプト-2,5ージチアブチル) フェニルスルフィド、2,4,4'-トリ(メルカプト メチル)フェニルスルフィド、2,4,4'ートリ(4 ーメルカプトー2ーチアブチル)フェニルスルフィド、 2, 4, 4'ートリ(7-メルカプト-2, 5-ジチア ヘプチル)フェニルスルフィド等が挙げられ、これらは 単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。 これらのなかでは、トリメチロールプロパントリスチオ グリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロ ピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリ コレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピ オネート、4,4'ービス(4ーメルカプトー2ーチア ブチル)フェニルスルフィドおよび4,4'ービス(7 ―メルカプト―2,5ージチアヘプチル)フェニルスル フィドは、高屈折率および高アッベ数を有する光学材料 を与え、しかも経済性に優れるという観点から、本発明 において好適に使用しうるものである。

【0067】脂肪族スルフィドの代表例としては、例えば、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(3-メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(4-メルカプトブチル)スルフィド、ビス(8-メルカプトオクチル)スルフィド等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィドは、高屈折率および高アッベ数を有する光学材料を与え、しかも経済性に優れるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0068】 芳香族ジチオールの代表例としては、例えば、1,2-ベンゼンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、4-ベンゼンジチオール、4-ブチルー1,2-ベンゼンジチオール、4-ブラルー1,2-ベンゼンジチオール等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、1,4-ベンゼンジチオールは、高屈折率を有する光学材料を与えるという観点から、本発明において好適に使用しうるものである。

【0069】本発明の硬化性組成物中における一般式(I)で表されるポリチオールの含有量は、硬化させて得られる樹脂の屈折率を高める観点から、5重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重

量%以上とされ、また前記硬化性組成物に十分な硬化性 を付与する観点から、90重量%以下、好ましくは85 重量%以下、より好ましくは80重量%以下とされる。

【0070】また、本発明の硬化性組成物中における前記ポリチオールと共重合可能な化合物の含有量は、前記硬化性組成物に十分な硬化性を付与する観点から、10重量%以上、好ましくは15重量%以上、より好ましくは20重量%以上とされ、また硬化させて得られる樹脂の屈折率を高める観点から、95重量%以下、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下とされる。

【 O O 7 1 】なお、前記ポリチオールと共重合可能な化合物がポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物またはイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物である場合には、それらの化合物のイソシアナート基およびイソチオシアナート基の合計の当量数と一般式(I)で表されるポリチオールおよび前記ポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノマーのチオール基の合計当量数との比(NCO基とNCS基の合計当量)/(SH基の合計当量)の値が、得られる硬化性組成物の硬化性を高める観点から、O.5~3.0、好ましくはO.5~2.0であることが望ましい。

【0072】本発明の硬化性組成物の代表例としては、 例えば、前記ポリチオールとポリイソシアナート化合物 とからなる硬化性組成物:前記ポリチオールとポリイソ チオシアナート化合物とからなる硬化性組成物;前記ポ リチオール、ポリイソシアナート化合物および前記ポリ チオール以外の複数のチオール基を有するモノマーから なる硬化性組成物;前記ポリチオール、ポリイソシアナ ート化合物および重合性不飽和結合を有するモノマーか らなる硬化性組成物;前記ポリチオールと重合性不飽和 結合を有するモノマーとからなる硬化性組成物;前記ポ リチオール、重合性不飽和結合を有するモノマーおよび 前記ポリチオール以外の複数のチオール基を有するモノ マーからなる硬化性組成物;前記ポリチオール、エポキ シ化合物からなる硬化性組成物;前記ポリチオール、エ ポキシ化合物および重合性不飽和結合を有するモノマー からなる硬化性組成物;前記ポリチオール、エピチオ化 合物からなる硬化性組成物;前記ポリチオール、エピチ オ化合物および重合性不飽和結合を有するモノマーから なる硬化性組成物等を挙げることができる。

【0073】本発明の硬化性組成物は、前記のように一般式(I)で表されるポリチオールおよび該ポリチオールと共重合可能な化合物を含有したものであるが、本発明の目的が阻害されない範囲であれば、他の共重合が可能な化合物が含有されていてもよい。

【 0 0 7 4 】本発明の硬化性組成物は、通常の方法、例 えば、加熱、紫外線等の光線の照射等により必要によっ て重合開始剤等を用いて硬化させることができる。

【0075】なお、前記ポリチオールと共重合可能な化

合物が、前記ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物またはイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物である場合、本発明の硬化性組成物には、公知の硬化触媒を用いることができる。前記硬化触媒としては、特に限定されないが、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫ジクロライド、スタナスオクトエート、塩化第二錫等を挙げることができる。

【0076】また、前記ポリチオールと共重合可能な化合物が、前記重合性不飽和結合を有するモノマーである場合、重合開始剤としてラジカル重合開始剤を用いることができる。前記ラジカル重合開始剤には特に限定はないが、かかるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'ーアゾビス(2ーメチルブチロニトリル)、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2,2'ーアゾビスイソバレロニトリル、1,1'ーアゾビス(シクロヘキサンー1ーカルボニトリル)等のアゾ系化合物、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシド、2,4ージクロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類等を挙げることができる。

【0077】さらに、前記ポリチオールと共重合可能な化合物が、前記エポキシ化合物である場合、公知の硬化促進剤を用いることができる。前記硬化促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン等の第三級アミン類、2-エチルー4-メチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール等のイミダゾール類、ジオクチル錫ラウレート、錫オクチレート等の金属塩類等を挙げることができる。

【0078】また、本発明においては、前記硬化性組成物には、必要により、例えば、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、重合禁止剤、離型剤、消泡剤、ブルーイング剤、蛍光染料等の添加剤を必要に応じて適宜配合されてもよい。

【0079】このようにして得られる本発明の硬化性組成物は、屈折率が高く、アッベ数が高く、比重が小さいという優れた性質を有し、なおかつ取り扱い性に優れたものである。

【0080】従って、本発明の硬化性組成物は、眼鏡用プラスチックレンズ、フレネルレンズ、レンチキュアーレンズ、光ディスク基板、プラスチック光ファイバー、LCD用プリズムシート、導光板、拡散シート等の光学材料、塗料、接着剤、封止剤等の原料として好適に使用しうるものである。特に、本発明の硬化性組成物は、光学材料に好適に使用しうるものである。

【0081】本発明の光学材料は、前記硬化性組成物を 硬化させることによって得られる。

【0082】前記硬化性組成物の硬化反応は、前記硬化 触媒や重合開始剤を適宜用い、例えば、加熱、紫外線等 の光線の照射等の、通常、公知の方法に準じて共重合反 応を行えばよい。

【0083】例えば、共重合に際しての重合温度および重合時間については、硬化性組成物の組成、用途、使用する重合開始剤の種類およびその使用量によって異なるため一概には規定できないが、例えば、重合温度は、0~200 $^{\circ}$ 、好ましくは20~150 $^{\circ}$ であり、重合時間は、0.2~100時間、好ましくは1~72時間である。

【0084】このようにして得られる本発明の光学材料は、屈折率が高く、アッベ数が高く、比重が小さいという優れた性質を有するものである。

【0085】従って、本発明の光学材料は、眼鏡用プラスチックレンズ、フレネルレンズ、レンチキュアーレンズ、光ディスク基板、プラスチック光ファイバー、LCD用プリズムシート、導光板、拡散シート等の光学材料、塗料、接着剤、封止剤等の原料として好適に使用しうるものである。

#### [0086]

【実施例】次に、本発明を製造例および実施例に基づい てさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例等に よってのみ限定されるものではない。

#### 【0087】製造例1

5リットル容の四つ口フラスコ内に塩化シアヌール184.4g、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド3240.3gおよび臭化ーテトラ-n-ブチルアンモニウム1.9gを仕込み、 $0\sim10$  Cに保ちながら 2時間かけて 20%水酸化ナトリウム水溶液 600g を滴下した。

【0088】滴下終了後、室温で2時間撹拌し、36重量%塩酸304.2gで中和した後、有機層と水層とに分液した。得られた有機層を水洗後、濃縮することにより、一般式(I)においてnがすべて2である2,4,6-トリ(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-1,3,5-トリアジン511.1gを得た。

【0089】得られた2, 4, 6 ートリ(5 ーメルカプトー3 ーチアペンタチオ)-1, 3, 5 ートリアジンは、表1 においてポリチオールAとして示した。

# 【0090】製造例2

5リットル容の四つ口フラスコ内に塩化シアヌール184.6g、1,2-エタンジチオール1978.2gおよび臭化ーテトラーn-ブチルアンモニウム1.9gを仕込み、製造例1と同様にして、一般式(I)においてnがすべて1である2,4,6-トリ(2-メルカプトエチルチオ)-1,3,5-トリアジン340gを得た。

【0091】得られた2, 4, 6 – トリ (2 – メルカプトエチルチオ) – 1, 3, 5 – トリアジンは、表1 においてポリチオールBとして示した。

#### 【0092】製造例3

5リットル容の四つロフラスコ内に塩化シアヌール184.6g、1,2-エタンジチオール1318.8g、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド1080.1g、臭化-テトラーn-ブチルアンモニウム1.9gを仕込み、製造例1と同様にして、ポリチオール混合物395gを得た。

【0093】得られたポリチオール混合物をカラムクロマトグラフィーで分離精製し、一般式(I)においてnが1と2であるジ(2-メルカプトエチルチオ)-(5-メルカプトー3-チアペンタチオ)-1, 3, 5-トリアジン296 gを得た。

【0094】得られたジ(2-メルカプトエチルチオ) -(5-メルカプト-3-チアペンタチオ)-1,3,5-トリアジンは、表1においてポリチオールCとして示した。

#### 【0095】製造例4

5リットル容の四つ口フラスコ内に塩化シアヌール184.6g、1,2-エタンジチオール659.4g、ビス (2-メルカプトエチル)スルフィド2160.2g、臭化-テトラ-n-ブチルアンモニウム1.9gを仕込み、製造例1と同様にしてポリチオール混合物450gを得た。

【0096】得られたポリチオール混合物をカラムクロマトグラフィーで分離精製し、一般式(I)においてnが1と2である(2-メルカプトエチルチオ)-ジ(5

#### 【0097】製造例5

5リットル容の四つ口フラスコ内に塩化シアヌール184.6g、1,2-エタンジチオール659.4g、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド1080.1gおよび8-メルカプトー3,6-ジチアオクタンチオール1501.1g、臭化ーテトラーn-ブチルアンモニウム1.9gを仕込み、製造例1と同様にしてポリチオール混合物505gを得た。

【0099】得られた(2-メルカプトエチルチオ)-(5-メルカプトー3-チアペンタチオ)-(8-メルカプトー3,6-ジチアオクタチオ)-1,3,5-トリアジンは表1においてポリチオールEとして示した。

#### [0100]

## 【表1】

製造例	ポリチオール			
番号	構 造 .	性	犾	略号
1	(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>3</sub>	液	体	А
2	(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>3</sub>	液	体	В
3	HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH <sub>2</sub> SH <sub>2</sub> (SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>2</sub>	液	体	С
4	HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH <sub>2</sub> SH <sub>2</sub>	被	体	D
5	HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S-N SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	液	体	E

# 【0101】実施例1

製造例1で得られたポリチオールA10gとジビニルベンゼン(純度96%)10gを均一に混合し、硬化性組

#### 成物を得た。

【0102】次に、前記硬化性組成物100重量部に対し、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス(2

ーメチルブチロニトリル) O. 8重量部を添加した後、前記硬化性組成物を充分に脱気し、直径5 c m、厚さ O. 3 c mのガラスモールドに注入し、55℃で6時間保持した。

【 0 1 0 3 】次に、5時間かけて 1 0 0 ℃まで昇温し、 1 0 0 ℃で3時間保った後、脱型し、前記硬化性組成物を硬化させた光学材料を得た。得られた光学材料は均一で無色透明であった。

【0104】次に、得られた光学材料の物性を以下の方法に従って調べた。その結果を表2に示す。

【0105】(1)屈折率およびアッベ数 アッベ屈折計(アタゴ製、4T型)を用いて、20℃に おける屈折率およびアッベ数を測定する。

【0106】(2)比重

JIS-К6911に従って測定する。

【0107】実施例2~11

実施例1において、ポリチオールとして、表1のポリチ

オールA〜Eを用い、該ポリチオールA〜Eと共重合可能な化合物として純度96%の高純度ジビニルベンゼン(表2中、DVBと略す)、エチレングリコールジメタクリレート(表2中、EGDMと略す)、ビス(4ーメタクリロイルチオフェニル)スルフィド(表2中、MPSMAと略す)、スチレン(表2中、Stと略す)、ビス(2ーメルカプトエチル)スルフィド(表2中、DMDSと略す)またはペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(表2中、PETPと略す)を用い、表2に示す組成となるように調整したほかは、実施例1と同様にして、各組成の硬化性組成物を得た。

【0108】得られた硬化性組成物を用いて実施例1と 同様にして光学材料を調製し、各物性を調べた。その結 果を表2に示す。

[0109]

【表2】

実施例	硬化性組成物の組成 (重量部)			光学材料の物性			
番号	ポリチオール	ポリテオール 可能な化		屈折率 (-)	アッベ数 (一)	比重 (一)	
1	A (50)	DVB	(50)	1.654	32	1.28	
2	A (50)	EGDM	(50)	1.606	37	1.27	
3	A (35)	MPSMA	(65)	1. 685	29	1. 27	
4	A (40)	MPSMA S t	(40) (20)	1, 673	29	1.27	
5	B (50)	MPSMA DVB	(40) (10)	1. 678	29	1. 28	
6	A (50)	DVB DMDS	(30) (20)	1. 658	33	1.27	
7	A (50)	DVB PETP	(30) (20)	1. 641	33	1.26	
- 8	B (40)	DVB	(60)	1.651	32	1.28	
9	C (40)	DVB	(60)	1. 661	30	1.28	
10	D (45)	DVB	(55)	1. 649	32	1.28	
11	E (50)	DVB	(50)	1.656	31	1.28	

【0110】表2に示された結果より、実施例1~11 で得られた光学材料は、いずれも、高屈折率を有し、高 アッベ数であり、しかも低比重であることがわかる。

【0111】すなわち、得られた光学材料は、いずれも 光学材料に望まれる優れた特性を有しているものである ことがわかる。

### 【0112】実施例12

製造例1で得られたポリチオールA15gとmーキシリレンジイソシアナート5.4gを均一に混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

【0113】次に、前記硬化性組成物100重量部に対

し、ラジカル重合開始剤として2,2'ーアゾビス(2ーメチルブチロニトリル)0.8重量部を添加し、前記硬化性組成物を十分に脱気した後、直径5cm、厚さ0.3cmのガラスモールドに注入し、60℃で5時間保持した。次に、10時間かけて100℃まで昇温し、100℃で3時間保ち、次いで120℃で3時間保った後、脱型し、前記硬化性組成物を硬化させた光学材料を得た。得られた光学材料は、均一で無色透明であった。【0114】次に、得られた光学材料の物性を実施例1と同様の方法により調べた。その結果を表3に示す。

【0115】実施例13~18

実施例12において、ポリチオールとして、表1のポリチオールA〜Eを用い、該ポリチオールA〜Eと共重合可能な化合物として、mーキシリレンジイソシアナート(表3中、mXDIと略す)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(表3中、PETPと略す)または4,4′ージフェニルメタンジイソシアナート(表3中、MDIと略す)を用い、表3に示す組成と

なるように変更したほかは、実施例12と同様にして各 組成の硬化性組成物を得た。

【0116】得られた硬化性組成物を用いて実施例12 と同様にして光学材料を調製し、各物性を調べた。その 結果を表3に示す。

【0117】 【表3】

実施例	硬化	光学材料の物性			
番号	ポリチオール	ポリチオールと共重合 可能な化合物	屈折率	アッペ数 (-)	比重 (一)
12	A (50)	mXD I (18)	1. 677	31	1. 34
13	B (50)	mXD I (27)	1. 672	31	1.34
14	C (50)	mXD I (22)	1. 674	32	1. 33
15	D (50)	mXDI (20)	1. 671	32	1. 33
16	E (50)	ın XD I (18)	1. 669	32	1. 33
17	A (50)	MD I (16)	1. 683	30	1. 33
18	A (50)	mXDI (33) PETP (10)	1. 658	34	1. 32

【0118】表3に示された結果より、実施例12~18で得られた光学材料は、いずれも、高屈折率を有し、高アッベ数であり、しかも低比重であることがわかる。 【0119】すなわち、得られた光学材料は、いずれも光学材料に望まれる優れた特性を有しているものであることがわかる。

[0120]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、硬化性に優れ

ており、該硬化性組成物を用いて得られた光学材料は、 従来の光学材料と同等もしくはそれ以上の高屈折率を有 し、高アッベ数であり、しかも低比重である樹脂を与え るという優れた性質を有するものである。

【0121】したがって、本発明の硬化性組成物は、光 学材料だけでなく、塗料、接着剤、封止材等の種々の原 料として好適に使用しうるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

526

// CO7D 251/38

FΙ

G 1 1 B 7/24

526N

C 0 7 D 251/38

С

(72)発明者 鈴木 道夫

G 1 1 B 7/24

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内 (72) 発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内